

A hidrogén beépülési reakció kinetikájának vizsgálata elektrokémiailag előállított átmenetifém-oxid rétegekben

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Bóbics Lilla

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

Iskolavezető: Dr. Inzelt György egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Záray Gyula egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Sziráki Laura egyetemi docens



ELTE Kémiai Intézet, Fizikai Kémia Tanszék

Budapest, 2009

Bevezetés

Az átmenetifém-oxid interkalációs elektródok ionokat bekötni képes vegyületek, fontos technológiai alkalmazásokkal. Széleskörűen alkalmazzák őket elektródkrom eszközökben, lítiumion-elemekben, szenzorokban és az elektrokatalízisben. Beépülési reakciónak vagy interkalációnak nevezzük azt a folyamatot, melyben a szilárd anyagba (host) más atomok (guest) épülnek be, és a beépülés reverzibilis. A beépülő atomot kezelhetjük egy ion és elektron(ok) összegének is. Az interkalációs vegyületek abban különböznek más szilárd anyagoktól, hogy a beépülő atomok mozoghatnak a rácsban lévő helyek között és koncentrációjuk is változhat. Az interkalációs elektrokémiai folyamatokban egy kation migrációval vagy diffúzióval történő beépülése a szilárd elektródanyagba kinetikailag csatolt az elektron belépésével vagy eltávolításával a szilárd vázból.

A beépülési folyamat mechanizmusa alapvetően kétféle lehet. A réteges szerkezetekbe való beépülésnél, a rács szerkezete megőrződik a reakció teljes sztöchiometria tartományában, azaz a topokémiai reakcióval a kiindulási szerkezet szilárd-oldat típusú fázissá módosul. Más esetekben a rács torzul az idegen atomok beépülésekor, és nem-sztöchiometrikus fázis keletkezik vagy első- és magasabbrendű fázisátalakulás történik. Az ion beépülési folyamat összetettsége miatt, a közben lezajló kinetikai folyamatokat még elektrokémiai impedanciamérésekkel sem egyszerű teljesen szétválasztani. Így a számos tanulmány és az újonnan kifejlesztett elektrokémiai módszerek ellenére az interkalációs rendszerek megalapozott kinetikai modelljei még hiányoznak.

Célkitűzések

Dolgozatomban bemutattam a volfrám-oxid és irídium-oxid vékonyrétegek elektrokémiai előállítását és az elektródkrom reakciók elektrokémiai vizsgálatát. A volfrám-trioxid hidrogén felvételének és a hidratált irídium-dioxid hidrogén leadásának kinetikáját savas illetve lúgos vizes elektrolitoldatokban egyen- és váltóáramú módszerekkel vizsgáltam. Munkám tudományos eredményeként ezen oxidfilmek gyakorlati felhasználását lehetővé tevő tulajdonságok elektrokémiai magyarázatát adom meg, valamint a hidrogén felvételi /kilépési folyamat leírására felállított elméleti modellek alkalmazhatóságát bizonyítom elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás módszerrel.

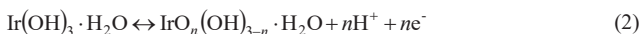
A vegyes (elektron- és ionvezető) vezető oxid filmek előállítására a megfelelő fémeken új potenciál- vagy áram impulzus módszereket fejlesztettünk ki.

a) Az áramimpulzus módszerrel volfrámon nem hidratált, kristályos, fehér WO_3 film keletkezik, amely savas közegben redukció során hidrogén beépüléssel intenzív kék színű nem-sztöchiometrikus hidrogén volfrám bronzokká alakul:



ahol $0 \leq x \leq 0,5$.

b) Iridiumon potenciálimpulzus módszerrel hidratált film keletkezik, mely redukált állapotban színtelen, oxidált állapotban kékesfekete. A filmben lejátszódó elektrokróm reakció a következő egyenlettel szemléltethető:



ahol n a látszólagos töltésszám-változás $0 < n < 1$ között változhat.

Az elektrokróm reakció mindkét anyagban félvezető-fémes vezető átmenettel jár.

A WO_3 klasszikus példának számít az interkalációs vegyületek körében, az átmenetifém-oxidok közül különösen jó elektrokróm tulajdonsága miatt a legtöbbet vizsgált anyag. Az irodalomban legtöbbször az oxidréteg gyakorlati felhasználás szempontjából fontos jellemzőit (színváltás, stabilitás, válaszidő) vizsgálják és a reakció kinetikai modellezése csak felületesen szerepel. Különösen vonatkozik ez az impedanciaspektroszkópiás válaszfüggvény értelmezésére, amely legtöbb esetben általánosított Randles-kör alapján történt.

Az anódos IrO_2 filmek az általunk előállított WO_3 -dal szemben hidratáltak és rendezetlen kristályszerkezetűek. Az oxidban lejátszódó elektrokróm reakció kinetikája sem savas, sem lúgos oldatban nem teljesen ismert még és a film elektrokémiai impedanciaspektroszkópiás (EIS) viselkedéséről is hiányzik az átfogó modell.

Munkám fő célja a fenti oxidokban végbemenő hidrogén interkalációs folyamatok mechanizmusának részletes kísérleti vizsgálata volt, és egyben az EIS adatok értelmezése és teljesebb modellezése.

Munkám során alkalmazott módszerek

Kísérleti technikák:

Az oxidrétegek előállítására **négyszögjel impulzus módszereket** alkalmaztunk. A volfrám-trioxid előállítására áramimpulzus módszert fejlesztettünk ki, az irídium-dioxid filmek előállítását potenciálimpulzus módszerrel végeztük.

Az előállított oxidrétegek morfológiáját **pásztázó elektronmikroszkópos (SEM)** felvételekkel vizsgáltuk.

A vizsgált redoxi folyamatok elektrokémiai kinetikai jellemzésére **ciklikus voltammetriás** méréseket végeztünk.

A fázisátalakulások jelenlétére vagy hiányára kis áramsűrűség alkalmazásával felvett kvázi-stacionárius **töltési-kisütési görbék**ből következtettünk.

A volfrám-trioxidba való hidrogén be- és kilépést kísérő fázisátalakulások detektálásához, valamint kinetikai és termodinamikai paraméterek meghatározásához **galvanosztatikuss és potenciosztatikus megszakításos titrálásokat** végeztünk.

A keletkezett fázisok szerkezetét **röntgendiffrakciós (XRD)** módszerrel vizsgáltuk.

Az oxidok vezetési tulajdonságait **potenciodynamikus impedanciamérésekkel** vizsgáltuk.

A 30 kHz-1 mHz frekvenciatartományban **elektrokémiai impedancia-spektroszkópiás (EIS)** méréseket végeztünk.

Az oxidokba való hidrogén be- és kilépési folyamat részletes kinetikai modelljét

a) a H_xWO_3 bronzokon elvégzett hidrogén túlfeszültségi mérések, valamint

b) az irídium-oxid $\text{IrO}_n(\text{OH})_{3-n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hidratáltságából adódó töltéskompensációs folyamatok figyelembevételével alkottuk meg. A mért elektrokémiai impedancia válaszfüggvények szerkezeti kiértékelését matematikai modellezéssel és komplex nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerét alkalmazó paraméterbecslési eljárással végeztük.

Elméleti modellek:

Az impedanciaspektroszkópiás mérések kiértékelése során a hidrogén diffúziójára az oxidrácsban az irodalomban újonnan levezetett modelleket alkalmaztunk:

az **általánosított határolt lineáris diffúziós impedanciát** az irídium-dioxid filmekben, illetve a **határolt lineáris diffúziós-bekötési impedanciát** a volfrám-trioxid filmekben.

A hidrogén kémiai diffúziós együtthatójának és a termodinamikai kölcsönhatási tényező meghatározására a Weppner és Huggins által vegyes vezetőkire kifejlesztett **termodinamikai és transzport elméletet** használtuk.

Az új tudományos eredmények összefoglalása

a) A kristályos volfrám-trioxid filmek előállítására áramimpulzus módszert dolgoztunk ki. Kombinált coulometriás és röntgendiffrakciós méréseket végeztünk a hidrogén be- és kilépés közben történő fázisátalakulások detektálására és az egyes fázisok azonosítására. A ciklikus voltammetriás kísérletek és coulometriás titrálási görbék alapján javaslatot tettünk az egyes voltammetriás csúcsok összetartozására. A hidrogén belépési folyamat szerkezeti irreverzibilitását figyelembe véve felállítottuk a hidrogén belépés váltóáramú kinetikai modelljét, amit sikeresen alkalmaztunk a komplex nemlineáris paraméterbecslési eljárás során.

Kísérleteink konkrét és az elektrokémiailag előállított WO_3 rétegre vonatkozó **új tudományos eredményeit** az alábbiakban foglaljuk össze:

1. A volfrám fémén változtatva alkalmazott aszimmetrikus anódos-katódos áramimpulzus módszerrel (3 Hz) vízmentes, ortorombos volfrám-trioxid filmeket állítottunk elő ($d \sim 1,5 \mu\text{m}$). A szobahőmérsékleten stabil monoklin szerkezettől való eltérést az előállítás során ismétlődő hidrogén be- és kilépési folyamatot kísérő fázisátalakulások irreverzibilitása okozhatja.

2. Kimutattuk, hogy redukció során az ortorombos WO_3 fázis a következő átalakulásokon megy keresztül:

ortorombos $\text{WO}_3 \rightarrow \text{tetragonális-B } \text{H}_x\text{WO}_3 \rightarrow \text{tetragonális-A } \text{H}_x\text{WO}_3$.

Coulometriás titrálási és XRD adatok valamint irodalmi adatok alapján javaslatot tettünk az egyes fázisok összetételhatáraitra is:

ortorombos WO_3 $x < 0,02$

tetragonális-B H_xWO_3 $0,07 < x < 0,15$

tetragonális-A H_xWO_3 $0,31 < x < 0,41$.

3. A ciklikus voltammetriás áramcsúcsok az egyes fázisokba/ból való diffúzió-kontrollált hidrogén be/kilépéshez rendelkeznek. Friss oxidrétegeknél az $o \leftrightarrow t_B \leftrightarrow t_A$ fázisátalakulások reverzibilisek. Többszöri ciklizálás során és öreg filmekben irreverzibilis változásokat mutattam ki, a hidrogén nem távolítható el teljesen a filmből enyhe oxidációs hatásokra. A hidrogén bekötése miatt a film az XRD mérések során újonnan azonosított ortorombos H_xWO_3 fázisban rögzül.

4. Az impedanciamérések szerkezeti kiértékelése során az interkaláció mechanizmusának felállításakor feltételeztük, hogy a vékonyrétegekben a lineáris diffúzió feltételei érvényesek. A volfrám-oxidban a hidrogén belépési folyamat két lépésben zajlik: a hidrogénionok először kemisorbeálódnak a felületen, ezt követi a töltésátlépéssel együjtjáró beépülés a rácsba. A

váltakozóáramú helyettesítő kapcsolás ezért a hidrogén tömegtranszport impedancia elemmel (lineáris véges rétegvastagságú diffúziós-bekötési impedancia) sorosan kapcsolt adszorpciós RC részkört is tartalmaz. A fentieknek megfelelő impedanciafüggvény a következő:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{(i\omega A_1)^{\alpha_1} + \left(R_f + \frac{1}{(i\omega A_2)^{\alpha_2} + R_a^{-1}} + W_{d-tr}(\omega) \right)^{-1}}$$

Ez a kör kellően jó paraméterbecslési statisztikával leírja a fémes mátrixban folyó interkalációs folyamatot a potenciál és a kvázistacionárius állapot lassú időbeli változásának függvényében. A különböző időállandó diszperziót okozó hatásokat a kettősréteg és adszorpciós kapacitás diszperzióját formálisan leíró CPE elemekkel lehetett közelíteni. Megállapítottuk, hogy ha a diffúziós folyamat gátlását a hidrogénion vázhoz való kötődésével modellezzük, akkor a diffúziós időállandónál a bekötési folyamat időállandója mintegy kétszer nagyobb. Ennek tulajdonítható, hogy a mérési frekvencia legkisebb értékénél (1 mHz) sem figyelhető meg az impedanciadiagramon határolt diffúzióra jellemző kapacitív telítési jelleg. Ez közvetett bizonyítéka lehet annak, hogy a H bekötése az $x \leq 0,4$ bronzoknál is – hasonlóan a nagyobb hidrogéntartalmú kőbős bronzokhoz – a $H_xWO_3 \rightarrow WO_{3-x}(OH)_x$ átalakuláshoz vezet.

5. A hidrogén kémiai diffúziós együtthatójára az impedanciaspektrumok kiértékelésével, felhasználva a titrálási görbe meredekségét is, a t_B fázisban $7,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a t_A fázisban $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ értéket kaptunk. A GITT és a PITT módszerrel meghatározott értékek ezzel nagyságrendileg megegyeznek. Az eredeti o- WO_3 -ra GITT mérésnél nagyobb érték adódik: $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A GITT mérésekből meghatároztuk a termodinamikai kölcsönhatási tényezőt W -t, aminek segítségével a komponens diffúziós együttható is becsülhető volt. A kölcsönhatási tényezőre kapott 2-3 körüli értékek összhangban vannak a film elektromos tulajdonságaiból adódó (az elektron átviteli száma 1) és a töltéshordozók arányára érvényes feltételnek ($z_i c_i \approx c_e$).

b) A hidratált irídium-dioxid rétegeket ($\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$) potenciálimpulzus módszerrel (10 Hz) állítottunk elő. A redoxireakció közben esetlegesen fellépő szerkezeti átalakulásokat az elektród kis áramsűrűséggel való lassú töltésével és kisütésével vizsgáltuk. Részletesen elemeztük az oxidfilm ciklikus voltammetriás választ: kinetikai vizsgálatot végeztünk, meghatároztuk az egyes csúcsokhoz rendelhető töltésszám-változásokat. Egységes összefüggésbe foglaltuk az egyensúlyi elektródpotenciál- pH görbe kísérletileg tapasztalt töréseit és anomális meredekségét okozó, részben már ismert hatásokat, ennek alapján az

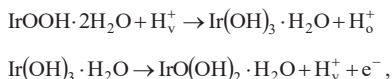
irídium-dioxid film *pH*-érzékelőként való felhasználhatóságát jellemeztük. Részletes javaslatot tettünk az egyes voltammetriás csúcsokon lejátszódó folyamatokra. A redoxireakció váltóáramú modelljét a csatolt proton-elektron transzport és a töltésátlépést kísérő nem-Faraday folyamatok figyelembevételével alkottunk meg.

Munkánk **új tudományos eredményeit** az alábbiakban foglaljuk össze:

1. Az elektrokémiai úton előállított, hidratált irídium-dioxid filmen felvett kvázistacionárius töltési és kisütési görbék alapján feltételezhető, hogy a hidrogén ki- és belépés szilárd-oldat típusú reakcióként megy végbe.

2. A bruttó elektrokróm reakciót leíró (2) reakció egyes voltammetriás csúcsokhoz rendelhető részreakcióira javaslatot tettünk.

Savban és lúgban a fő töltéstároló reverzibilis csúcson a különböző hidratáltságú rendezetlen rutilrácban az Ir(III)-oxihidroxid a vázon történő gyors protoncsere következtében alakul elektroaktív hidroxiddá:



ahol H_v^+ és H_0^+ jelenti a vázon mozgó és az oxid/oldat között cserélődő protont.

A film erőteljesebb redukció következtében tartalmazhat hidratáltabb Ir(III)-hidroxidot is, mely oxidációjához egy negatívabb potenciálon jelentkező csúcs tartozik:

$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ Ennek csúcspárja valószínűleg azért nem jelentkezik, mert a töltésátlépéskor keletkező forma gyors szerkezeti átrendeződéssel Ir(IV)-oxidhidroxiddá alakul, $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aminek redukciója már pozitívabb potenciálon lejátszódik.

3. Voltammetriás mérésekkel bizonyítottuk, hogy lúgos közegben is Ir(III)/Ir(IV) átalakulás zajlik a vizsgált potenciáltartományban. A második reverzibilis csúcspár megjelenését nem Ir(IV)/Ir(V) átalakulás, hanem az oxidváz hidratálódása során keletkező új reakcióképes Ir centrumok okozzák.

4. Az elektród váltóáramú viselkedését modellező helyettesítő kapcsolásban szétválasztottuk a Faraday és a film hidratáltságából adódó töltéskompenzációs hatásokat. Az elektron és a töltésmeghatározó fenntartó protontranszport folyamatok szorosan csatoltak, a sebességmeghatározó lépés a proton oxidvázon való Grotthus-mechanizmus szerinti transzportja. A töltésátlépéssel csatolt nem-Faraday folyamatokat (oldószeráramlás és

váztöltés kompenzáló elektrolit mozgás) párhuzamos adszorpció ágban vettük figyelembe. Ezeknek az elképzeléseknek a következő impedanciafüggvény felel meg:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha + (R + (i\omega C)^{-1} + W_{\text{INF}})^{-1} + (W_F(\omega))^{-1}}$$

A lúgos oldatban tapasztalt második csúcspár potenciálján az impedanciadiagram kiértékelésénél feltételezni kellett, hogy a belső hidratáció miatt keletkező elektroaktív helyek eloszlása nem egyenletes. Ekkor a kisméretű frekvencián tapasztalható eltérések leírására az általánosított diffúziós impedanciaelemet használtuk. A fém/film határfelületen a blokkoló feltétel helyett határoló impedanciaként a félig határolt diffúziós elemet alkalmaztuk. Ezek a függvények elfogadhatóan jó statisztikával írták le az elektrokróm folyamat potenciál és *pH*-függését. Az oxidfilm nagy töltéstároló képességét két folyamat biztosítja: a csatolt proton-elektron transzfer (redoxkapacitás) és az oxid/elektrolit határfelületen zajló diffúziós és migrációs folyamatok (nem-Faraday folyamatok).

5. A látszólagos proton diffúziós együtthatóra 10^{-9} - 10^{-7} cm² s⁻¹ értékeket határoztunk meg, ezek egybeesnek a más hidratált oxidokon meghatározott proton diffúziós együtthatók nagyságrendjével.

Az értekezés alapját képező közlemények

Közlemények nemzetközi tudományos folyóiratokban:

1. L. Sziráki, L. Bóbics: Impedance study of electrochromism in anodic Ir oxide films
Electrochimica Acta, **47**, (2002) 2189.
2. L. Bóbics, L. Sziráki, G.G.Láng: The impedance related to the electrochemical hydrogen insertion into WO₃ films – On the applicability of the diffusion-trapping model
Electrochemistry Communications, **10**, (2008) 283.

Közlemény magyar tudományos folyóiratban:

3. Bóbics Lilla és Sziráki Laura: A hidratált irídium-oxid elektrokróm átalakulásának elektrokémiai vizsgálata
Magyar Kémia Folyóirat, **108**, (2002) 359.

Konferencia kiadványok, konferencia összefoglalások:

1. L. Sziráki, L. Bóbics: Impedance study of electrochromism in anodic iridium oxide films
5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Marilleva (TN) Italy, 17-22 June 2001, Abstracts p. 125.
2. Bóbics Lilla, Sziráki Laura: A hidratált irídium-oxid elektrokróm átalakulásának elektrokémiai vizsgálata
EMT VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, November 16-18. 2001. *A Műszaki Szemle melléklete*, ISSN 1454-1746, Abstracts p. 27.
3. Lilla Bóbics, Laura Sziráki: Characterization of electrochemical hydrogen insertion into WO₃ film
VI. Solid State Chemistry Conference, Prague, September 13-17. 2004. Abstracts p. 249.
4. Lilla Bóbics, Laura Sziráki: Comparison of the hydrogen insertion kinetics in anodic IrO₂ and WO₃ films grown by square-wave pulsing
VI. Solid State Chemistry Conference, Prague, September 13-17. 2004. Abstracts p. 223.

Egyéb közlemények

1. Laura Sziráki, Ernő Kuzmann, Colin U. Chisholm, Mahmoud R. El-Sharif, Lilla Bóbits, Sándor Sticheleutner: Characterization of the passive films on electrodeposited Fe-Ni-Cr alloys in borate solution at pH 8.4
Central European Journal of Chemistry, **5**, (2007) 931.

Konferencia kiadványok, konferencia összefoglalások:

1. Lilla Bóbits, Laura Sziráki, Fiammetta Kormos: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mediated bienzyme SnO_2/PPy electrode for potentiometric glucose sensor
International Conference on Electrochemical Sensors, Mátrafüred, October 13-18. 2002. Abstracts W-8. p. 48.
2. Laura Sziráki, Lilla Bóbits: A virtual laboratory practice based on real measurements in corrosion education
Eurocorr'03, Budapest, September 28-October 2. 2003. Abstracts W-7. p. 151. Proceedings CD